

特開平7-76161

(43)公開日 平成7年(1995)3月20日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00		B 8808-2H		
C 0 9 D 129/04	P F M			
// C 0 8 K 3/22				
3/38				
C 0 8 L 29/04	L G M			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平6-162500

(22)出願日 平成6年(1994)7月14日

(31)優先権主張番号 特願平5-197011

(32)優先日 平5(1993)7月14日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 雉子牟田 等

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 斉藤 正章

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 湯川 裕正

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 アルミナゾル塗工液および記録シート

(57)【要約】

【目的】 インク吸収性の良好なアルミナ塗工層の製造において、塗工乾燥時の微小クラックの発生を抑制する。

【構成】 アルミナ水和物およびポリビニルアルコールを含有し、さらにポリビニルアルコールに対して $H_3BO_3$ 換算で0.1~10重量%配合されているホウ酸またはホウ酸塩を含有したアルミナゾル塗工液を、基材に塗布して、アルミナ水和物多孔質層を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミナ水和物およびポリビニルアルコールを含有し、さらにホウ酸またはホウ酸塩を含有したアルミナゾル塗工液。

【請求項2】 アルミナ水和物が、ペーマイトである請求項1のアルミナゾル塗工液。

【請求項3】 ホウ酸またはホウ酸塩が、ポリビニルアルコールに対して $H_3BO_3$ 換算で0.1～10重量%配合されている請求項1または請求項2のアルミナゾル塗工液。

【請求項4】 基材上にアルミナ水和物層が形成された記録シートであって、該アルミナ水和物層中に、アルミナ水和物に対して5～50重量%のポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールに対して $H_3BO_3$ 換算で0.1～10重量%のホウ酸またはホウ酸塩が含有されている記録シート。

【請求項5】 アルミナ水和物が、ペーマイトである請求項4の記録シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アルミナゾル塗工液、特に記録シートのインク受理層を形成するためのアルミナゾル塗工液、および記録シートに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、各種学会、会議等のプレゼンテーション用として、従来のスライドプロジェクターに代わり、オーバーヘッドプロジェクターが用いられる機会が多くなっている。また、印刷の分野でも、各種の出版物や、包装等の用途で、透明な印刷物が求められるようになっている。これらの透明なフィルムへの印字、印刷は、基材であるフィルムそれ自体に吸収性が無いため、一般の紙面上に行う印刷に比べ、印刷の速度や乾燥の面で特別な配慮が必要である。また、不透明な基材においても、吸収性に乏しく、同様な配慮が必要な場合が多い。

【0003】 一方、特開平2-276670号などには、透明で、吸収性を有さない基材上に、アルミナ水和物からなる吸着層を設けた記録シートが、上記の問題点を解決でき、記録媒体として好適に使用できることが報告されている。この記録シートは、ポリエチレンテレフタレートなどの透明な基材上に、主としてインク中の色素を吸収定着する、多孔性アルミナ水和物からなる層を設けたものである。この多孔性アルミナ水和物層は、ペーマイト結晶粒子からなるアルミナゾルとポリビニルアルコール系のバインダーとからなる塗工液を、基材に塗布し、乾燥することにより形成される。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、アルミナゾルとポリビニルアルコール系バインダーとからなる塗工液は、経時的に粘度が上昇する傾向がある。これ

は、適当な物性を有するバインダーの種類の選定によりある程度対処できるが、特に、吸収性の良好な塗工層を得ようとする、乾燥時に微小なクラックが発生する場合があった。本発明は、吸収性の良好なアルミナ塗工層の製造する場合において、乾燥時の微小クラックの発生を抑制することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、アルミナ水和物およびポリビニルアルコールを含有し、さらにホウ酸またはホウ酸塩を含有したアルミナゾル塗工液を提供するものである。

【0006】 アルミナ水和物は、基材の表面に塗布して多孔質層を形成したとき、インク中の溶媒等を効果的に吸収できるものであればいずれのものをを用いてもよいが、ペーマイト ( $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ,  $n=1\sim1.5$ ) が特に好ましく使用できる。本発明において、アルミナゾル塗工液とは上記アルミナ水和物からなるコロイド粒子が溶媒中に分散したゾル状態をとる。

【0007】 本発明のアルミナゾル塗工液を基材上に塗布して得られるアルミナ水和物層は、記録シートのインク受理層として好適であり、その細孔構造が実質的に半径が1～15nmの細孔からなり、細孔容積が0.3～1.0cc/gである場合は、十分な吸収性を有し、かつ、アルミナ水和物層も透明性があるので好ましい。このとき、基材が透明シートであれば、塗工後のシートも透明なものが得られる。基材が不透明である場合にも、基材の質感を損なわないで、表面にアルミナ水和物層を形成することができ、塗工後のシートには高品質の画像を形成することができる。

【0008】 望ましくは、これらの物性に加え、アルミナ水和物層の平均細孔半径が、1.5～8nmでありその平均細孔半径の±1nmの半径を有する細孔の容積が全細孔容積の45%以上である場合は、特に定着性と透明性の両立の観点から好ましい。平均細孔半径が4.5～7nmでありその平均細孔半径の±1nmの半径を有する細孔の容積が全細孔容積の55%以上である場合はさらに好ましい。なお、本発明における細孔半径分布の測定は、窒素吸脱着法による。

【0009】 本発明においては、塗工液中のアルミナ水和物の含有量は、10～30重量%が好ましい。溶媒としては、水が好ましく使用される。

【0010】 本発明の塗工液は、バインダーとしてポリビニルアルコールを含む。また、ポリビニルアルコールの使用量は、アルミナ水和物に対してポリビニルアルコールが5～50重量%になるようにするのが好ましい。バインダーの使用量が上記範囲に満たない場合は、アルミナ水和物層の機械的強度が不十分となり、逆に上記範囲を超える場合には、アルミナ水和物層のインク吸収性を阻害するおそれがあるので好ましくない。

【0011】 バインダーのポリビニルアルコールは、ケ

ン化度90%以上、重合度50以上が好ましい。

【0012】本発明の塗工液は、バインダーであるポリビニルアルコール固形分に対して $H_3BO_3$ 換算で0.1~10重量%のホウ酸またはホウ酸塩を含有する。 $H_3BO_3$ 換算の含有量が0.1重量%に満たない場合は、本発明の効果が十分発現せず、塗工乾燥時の微小クラックの発生防止、吸収量増大などの効果が期待できないので好ましくない。逆に、 $H_3BO_3$ 換算の含有量が10重量%を超える場合は、塗工液の粘度の経時変化が大きくなり、塗工の安定性が悪くなるので好ましくない。より好ましいホウ酸またはホウ酸塩の含有量は、 $H_3BO_3$ 換算で1~5重量%である。

【0013】ホウ酸としては、オルトホウ酸( $H_3BO_3$ )だけでなくメタホウ酸、次ホウ酸なども使用できる。ホウ酸塩は、これらのホウ酸の可溶性塩が好ましく使用でき、具体的には、 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 、 $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ 、 $K_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ 、 $KB O_2$ 、 $NH_4HB_4O_7 \cdot 3H_2O$ 、 $NH_4BO_2$ などが挙げられる。

【0014】塗工液の塗布方法は、各種の基材上に、ダイコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコーターなどを用いて塗布するのが好ましい。塗膜の厚さは、各プリンター等の仕様、記録に用いられるインクやその溶剤の種類、インク量などによって適宜選択することができる。

【0015】本発明のアルミナゾル塗工液を基材上に塗布し乾燥することにより、基材上にアルミナ水和物層が形成された記録シートであって、該アルミナ水和物層中に、ポリビニルアルコールおよびホウ酸またはホウ酸塩が含有されている記録シートが得られる。アルミナ水和物に対して5~50重量%のポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールに対して $H_3BO_3$ 換算で0.1~10重量%のホウ酸またはホウ酸塩が含有されていることが好ましい。

【0016】この記録シートは、吸収性が良好で、色素の定着性も良好である。特にインクジェットプリンター用の記録媒体として好ましく使用することができる。

【0017】

【作用】本発明の塗工液において、ホウ酸またはホウ酸塩の添加による微小クラック発生の抑制機構は明かではないが、バインダーのポリビニルアルコールに作用してそのゲル化速度が促進され、塗工層の強度、均一性が向

上するためであると考えられる。また、このために乾燥時のポリビニルアルコールのマイグレーションが抑制され、吸収性が向上すると考えられる。

【0018】

【実施例】

実施例1

アルミニウムアルコキシドの加水分解・解膠法で合成した固形分18.35重量%のペーマイトゾル100gに、 $H_3BO_3$ の5重量%水溶液2gを加えて40℃に加温し、ポリビニルアルコール(ケン化度97%、重合度2300)の10重量%水溶液を20.2g混合して、固形分16重量%の塗工液とした。

【0019】この塗工液を透明なポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ125 $\mu m$ )上に、乾燥後の塗工量が23g/m<sup>2</sup>になるようにバーコーターにより塗工し、65℃のオープン中で乾燥した後、140℃で熱処理を行った。この結果得られたペーマイトからなる多孔質塗工層は微小クラックの発生はみられず、塗工フィルムのヘイズ値は4.2であった。また、この多孔質層の平均細孔半径は5.6nm、細孔容積は0.5cc/gであり、インクジェットプリンターで記録するのに十分な吸収性を有していた。

【0020】実施例2

$H_3BO_3$ の5重量%水溶液の添加量が1gである以外は、実施例1と同様にして記録シートを得た。微小クラックの発生はみられず、ヘイズ値は5.0であった。また、この層の多孔質層の平均細孔半径は5.5nm、細孔容積は0.5cc/gであり、実施例1の記録シートと同様の吸収性を有していた。

【0021】比較例

実施例1と同じアルミナゾルおよびポリビニルアルコール溶液を用いて、 $H_3BO_3$ 添加なしの塗工液を調製し、実施例と同様にして塗工フィルムを得た。得られた塗工フィルムは、A4判の面積の中に無数の微小クラック(長さ1mm程度)があり、ヘイズ値は5.6であった。また、この多孔質層の平均細孔半径は5.6nm、細孔容積は0.5cc/gであった。

【0022】

【発明の効果】本発明のアルミナゾル塗工液は、塗工乾燥時の微小クラックの発生が抑制され、吸収性の良好な欠点のないアルミナ層が得られる。この塗工液を塗布乾燥して得られる塗工層はヘイズが低く透明性に優れるのでヘイズの抑制に効果を有する。吸収性も良好である。

【公報種別】特許法第17条の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第2部門第4区分  
 【発行日】平成13年10月30日(2001. 10. 30)

【公開番号】特開平7-76161  
 【公開日】平成7年3月20日(1995. 3. 20)  
 【年通号数】公開特許公報7-762  
 【出願番号】特願平6-162500  
 【国際特許分類第7版】

B41M 5/00  
 C09D 129/04 PFM  
 // C08K 3/22  
 3/38  
 C08L 29/04 LGM

## 【F I】

B41M 5/00 B  
 C09D 129/04 PFM  
 C08K 3/22  
 3/38  
 C08L 29/04 LGM

## 【手続補正書】

【提出日】平成13年3月1日(2001. 3. 1)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】アルミナ水和物およびポリビニルアルコールを含有し、さらにホウ酸またはホウ酸塩を含有したアルミナゾル塗工液。

【請求項2】前記ホウ酸またはホウ酸塩が、ポリビニルアルコールに対して $H_3BO_3$ 換算で0.1~1.0重量%配合されている請求項1に記載のアルミナゾル塗工液。

【請求項3】基材上にアルミナ水和物層が形成された記録シートであって、該アルミナ水和物層中に、アルミナ水和物に対して5~50重量%のポリビニルアルコールと、ポリビニルアルコールに対して $H_3BO_3$ 換算で0.1~1.0重量%のホウ酸またはホウ酸塩とが含有されている記録シート。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】一方、特開平2-276670号などには、透明で、吸収性を有さない基材上に、アルミナ水和物からなる吸着層を設けた記録シートが、上記の問題点を解決でき、記録媒体として好適に使用できることが報

告されている。この記録シートは、ポリエチレンテレフタレートなどの透明な基材上に、主としてインク中の色素を吸収定着する、多孔性アルミナ水和物層を設けたものである。この多孔性アルミナ水和物層は、ベーマイト結晶粒子からなるアルミナゾルとポリビニルアルコール系のバインダーとからなる塗工液を、基材に塗布し、乾燥することにより形成される。

## 30. 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、アルミナゾルとポリビニルアルコール系バインダーとからなる塗工液は、経時的に粘度が上昇する傾向がある。これは、適当な物性を有するバインダーの種類の選定によりある程度対処できるものの、特に、吸収性の良好な塗工層を得ようとする、乾燥時に微小なクラックが発生する場合があった。本発明は、吸収性の良好なアルミナ塗工層を製造する場合において、乾燥時の微小クラックの発生を抑制することを目的とする。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

50 【0006】アルミナ水和物は、基材の表面に塗布して

多孔質層を形成したとき、インク等の溶媒等を効果的に吸収できるものであればいずれの溶媒を用いてもよいが、ペーマイト ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $n=1\sim 1.5$ ) が特に好ましく使用できる。本発明において、アルミナゾル塗工液は上記アルミナ水和物からなるコロイド粒子が溶媒中に分散したゾル状態をとる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】望ましくは、これらの物性に加え、アルミナ水和物層の平均細孔半径が1.5～8nmであり、かつ、その平均細孔半径の±1nmの半径を有する細孔の容積が全細孔容積の45%以上である場合は、特に定着性と透明性の両立の観点から好ましい。平均細孔半径が4.5～7nmであり、かつ、その平均細孔半径の±1

nmの半径を有する細孔の容積が全細孔容積の55%以上である場合はさらに好ましい。なお、本発明における細孔半径分布の測定は、窒素吸脱着法による。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

- 10 【0015】本発明のアルミナゾル塗工液を基材上に塗布し乾燥することにより、基材上にアルミナ水和物層が形成された記録シートであって、該アルミナ水和物層中に、ポリビニルアルコールと、ホウ酸またはホウ酸塩とが含有されている記録シートが得られる。アルミナ水和物に対して5～50重量%のポリビニルアルコールと、ポリビニルアルコールに対して $\text{H}_3\text{BO}_3$ 換算で0.1～10重量%のホウ酸またはホウ酸塩とが含有されていることが好ましい。